

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87879

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 G 5/036			C 23 G 5/036	
B 08 B 3/08			B 08 B 3/08	Z
C 09 D 9/00	P S S		C 09 D 9/00	P S S

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全8頁)

(21)出願番号	特願平7-244280	(71)出願人	000148966 株式会社大紀アルミニウム工業所 大阪府八尾市南久宝寺3丁目46番地
(22)出願日	平成7年(1995)9月22日	(72)発明者	浅倉 忠司 大阪府八尾市南久宝寺3丁目46番地 株式会社大紀アルミニウム工業所内
		(72)発明者	鈴木 喬雄 大阪府八尾市南久宝寺3丁目46番地 株式会社大紀アルミニウム工業所内
		(72)発明者	伊藤 興一 兵庫県尼崎市西長洲町2丁目6番1号 株式会社ナード研究所内
		(74)代理人	弁理士 青山 葵 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗膜剥離方法

(57)【要約】

【課題】 アルミおよびスチール製の缶および管等を効率よく再生するための、剥離効率が良く、安全性も高い剥離方法を提供すること。

【解決手段】 テトラヒドロフルフリルアルコール、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンおよびジエチレングリコールモノメチルエーテルからなる群より選ばれる剝離剤を用いて、200°Cを越える温度、好ましくは約210°Cにて処理することを特徴とする塗膜の剥離方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラヒドロフルフリルアルコール、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンおよびジェチレングリコールモノメチルエーテルからなる群より選ばれる剥離剤を用いて、200°Cを越える温度にて処理することを特徴とする金属表面塗膜の剥離方法。

【請求項2】 テトラヒドロフルフリルアルコールを用いて、200°Cを越える温度にて処理することを特徴とする金属表面塗膜の剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルミおよびスチール製の缶および管等の塗膜剥離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 飲料缶等の空き缶のリサイクルは、ごみの原料や省資源等の意味で、今日の重要な問題である。特にアルミは、天然資源のボーキサイトを原料とした場合に比べ、リサイクルしたスクラップを原料にすると、エネルギーが3%で済むなどの利点もある。しかしながら、その回収率は50%以下と極めて低く、用途も限定されているのが現状である。

【0003】 アルミおよびスチール製の缶には、内容物の風味維持、そして防蝕、防錆、対薬品、対油等の缶の保護、およびデザイン性や標識等の目的の為に印刷等の表面塗装が施されている。缶を有効にリサイクルする為には、この印刷等の塗膜を剥離する必要がある。

【0004】 現在、塗膜を剥離するためには、一般に剥離剤が用いられている。それらの剥離剤としては、塩素系および極性溶剤、酸またはアルカリ性薬剤、界面活性剤およびそれらの混合物が挙げられる。また、それらにアルコール類やアンモニウム類等のその他の添加剤を加えたものもある。

【0005】 このうち最もよく用いられている塩素系溶剤は、一般に麻酔性および毒性を有し、高濃度の蒸気を嗅いだ場合、急性麻酔症状と窒息から死に至るケースもある。また、低い準麻酔濃度でも長期または反復作用によって、肝臓、腎臓障害を起こす等、その安全性には問題がある。さらに、アルカリ水溶液系溶剤には、排水処理、悪臭等の環境面での問題がある。

【0006】 現実的な問題として、回収アルミ缶は使用済の飲料缶などであるため種々な形状となっており、塗膜の面はかなりの凹凸を有する非平面であり、かつ、内容物や雨泥等の有機、無機物の汚泥物が塗膜に付着しており、そのような凹凸がなく、かつ汚泥物の付着のないアルミ缶等の処理条件はさらに実際、現実的な要因をも考慮に入れると、そのまま採用できるものではない。

【0007】 また、塗膜を剥離した後の剥離剤には塗膜成分が溶出しており、また、加熱による剥離液の変性劣化により、剥離効率が落ちるため、同一剥離溶液を繰り返し使用することは困難と考えられており、通常は数回

の使用で新たな剥離溶液と交換している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、アルミおよびスチール等金属製の缶および管等を効率よく再生するための、剥離効率が良く、安全性も高い剥離方法を提供することを目的とする。

【0009】 本発明はまた、剥離剤を多数回使用しても、高い剥離効率を維持しながら塗膜を剥離することのできる剥離方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンおよびジェチレングリコールモノメチルエーテルからなる群より選ばれる剥離剤を用いて、200°Cを越える高温で処理することを特徴とする塗膜の剥離方法に関する。

【0011】 剥離の主な対象は、缶や管等を構成するアルミおよびスチール製の表面に形成されている塗膜である。

【0012】 本発明の目的は、アルミおよびスチール等の金属製の塗膜剥離対象物を上記の剥離剤で一定の時間、200°Cを越える高温で処理することにより達成される。

【0013】 本発明において、好ましい剥離剤は、テトラヒドロフルフリルアルコール(沸点: 178°C)、ジメチルホルムアミド(沸点: 153°C)、N-メチル-2-ピロリドン(沸点: 206°C)、ジェチレングリコールモノメチルエーテル(沸点: 192°C)およびそれらの混合物等の有機溶剤であり、特に好ましい剥離剤はテトラヒドロフルフリルアルコールである。剥離剤は液体または蒸気で用いることが好ましく、塗膜剥離対象物をこれらの剥離剤で処理することにより、他の有機溶剤(トルエン、ジメチルスルホキシド等)を剥離剤として使用した場合に比べ、高い剥離効果が得られる。

【0014】 これらの剥離剤は、処理時に200°Cを越える高温、好ましくは210°C以上まで加温する。そうすることにより、より高い剥離効果を示す。剥離剤を沸点を越え、200°Cを越える温度に加熱するには、1気圧より高い圧力下で加熱する必要がある。加圧は所望の温度が得られる程度の圧力で十分であり、剥離剤等の種類も考慮に入れ適宜選定すればよい。また、剥離剤の温度を200°Cを越えて加温できればその手段は限界されないが、例えば、オートクレープ等の密閉系を利用することができる。

【0015】 剥離剤での処理は、塗膜剥離対象物の塗膜面の全てが剥離剤と接触している状態(浸泡法)で行ってもよいし、塗膜面と剥離剤の蒸気が接触している状態(蒸気法)で行ってもよいし、また、浸漬法と蒸気法を組み合わせた態様で行ってもよい。具体的には、対象物が充分に入る大きさの容器に、対象物の全体あるいは一部

が浸るだけの剥離剤を入れ、そこに対象物を投入する。加温の方法は特に限定されないが、例えば、所定の温度に設定したシリコンオイルバス内で行う。温度は均一に保つことが好ましく、そのため例えば、バス内は常に搅拌状態に置く手段を探ってもよい。

【0016】処理時間は、剥離剤の種類、処理方法および装置形態等により適宜選択すべきであるが、通常約30分～4時間、好ましくは30分～120分である。処理後は、対象物を取り出し、処理に使用した剥離剤と同一の剥離剤または水で洗浄する。多少塗膜で残存しているものについては、その後溶剤で軽く洗浄するかまたはナイロンタオル布等で塗膜面を擦り取ることにより、残存塗膜を容易に除去できる。

【0017】かかる剥離方法により剥離剤を使用して、上記剥離処理を多段回繰り返すことができる。同じ剥離剤での繰り返し可能な処理回数は、剥離剤の種類、その量、対象物の種類、およびその大きさ等に依存するため、変動するが、一定の大きさの対象物を浸漬させることのできる最小限の量の剥離剤を用いて同大同種の対象物の塗膜を剥離する場合、少なくとも10回は繰り返すことができる。

【0018】多段回の剥離処理を終え、剥離効率の低下*

時間	30分	60分	180分
温度			
210°C	A-210-30	B-210-60	C-210-180
200°C	D-200-30	E-200-60	F-200-180
190°C	*	G-190-60	H-190-180

* 前検討でG-190-60が開放系と有意差が見られなかった為、検討

から除外した。

【0021】上記アルミ缶を、水道水をかけながら、スポンジで軽くこすって洗浄し、自然乾燥させた後、約25gを計り取った(a)。THFAを約5.50ml計り取り、オートクレーブ内(容量約700cc)に入れ、この中に乾燥させた缶を完全に浸るよう設置した。次に、オートクレーブ内の温度をそれぞれの設定温度(210°C、200°Cおよび190°C)まで昇温させた。このときの温度の経時変化を図1～3に示した。設定温度まで達したら、その時点から設定時間(30分、60分および180分)静置した。その後、常圧になるまで約1時間かけて放冷し、アルミ缶をピンセットで取り出した。アルミ缶を持ち上げた時、ほぼ滴が落ちなくなった時点の取り出しアルミ缶重量を測定した(b)。それぞれのアルミ缶の仕込み重量の実測値(a)、および取り出しアルミ缶重量(b)の測定結果を表2に示した。

* した剥離剤は、精製することにより、再度、繰り返して使用可能である。精製法は、該剥離剤中に存在する塗膜成分等の不純物と剥離剤とを分離できる方法であれば特に限定されないが、減圧蒸留法は高回収率で回収でき好ましい。

【0019】

【発明の実施の態様および実施例】

実施例1

剥離剤として工業用テトラヒドロフルフィルアルコール(THFA:沸点178°C)を用い、処理温度210°C、200°Cおよび190°Cで処理時間30分、60分および180分にてそれぞれの処理を行い、缶の塗膜の剥離状況を検討した。また、缶は経験上剥離が最も困難である国産市販アルミ缶(商品名:キリン一番絞り)に限定し、これをプレスし、1/3～1/2にショレッダーしたもの、またはプレスのみしたものを使用した。なお、便宜上それぞれのサンプルに順にサンプル記号-処理温度-処理時間(分)を表す標識を付した。これを以下の表1に示す。

【0020】

【表1】

時間	30分	60分	180分
温度			
210°C	A-210-30	B-210-60	C-210-180
200°C	D-200-30	E-200-60	F-200-180
190°C	*	G-190-60	H-190-180

【0022】取り出したアルミ缶の剥離状況を、下記点数評価方法により目視で評価した。その結果をまとめて表2に示した。

5…完全剥離している。

4…ほぼ剥離している。

3…2/3以上の部分が剥離している。

2…1/2以上2/3未満の部分が剥離している。

1…1/2未満の部分が剥離している。

0…全体的に影響している(赤、黄等は全て剥離したか、白と若干の黒が残った)。

【0023】次に、完全に剥離していない残留塗膜を再びTHFA中にて、はけ(33×20mm)で3回はらい落とし、再度、剥離状況を、上記点数評価方法により目視で評価した。はけ使用後の剥離評価点数は上記評価点数のうしろにカッコを設け、その中に記入した。その結果

をまとめて表2に示した。

【0024】評価後、真空乾燥(110°C, 3時間)させ、その重量を測定し(c)、結果を表2に示した。

【0025】一方、剥離後の剝離膜はエバボレーターにて濃縮し、真空乾燥(110°C, 3時間)させ、残留物の重量を測定した(d)。その残留物をさらに200°Cで3時間乾燥させ、その重量を測定した(h)。次に該残留物をガスバーナーで15分焼却、重量差がり、0.009g以内になるまで繰り返し、その時の残留物の灰分重量を測定した(i)。これらの結果をまとめて表2に示した。

【0026】上記a～dおよびh～iの重量測定値を用いて、以下のようにして、溶剤持ち出し率、アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜重量の割合(アルミ缶重量差から算出)、アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜重量の割合(溶剤濃縮後の残留物重量から算出)、およびアルミ缶仕

$$\text{アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜重量の割合(アルミ缶重量差から算出)}$$

$$(\%) = \frac{a-c}{a} \times 100$$

式中、aおよびcは上記数1中のaおよびcと同様である。

【0031】アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜重量

割合(溶剤濃縮後の残留物重量から算出)を以下の数3に※20

$$\text{アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜重量の割合(残留物重量から算出)}$$

$$(\%) = \frac{h}{a} \times 100$$

式中、aは上記数1中のaと同様であり、hは溶媒乾燥後重量(g)を表す。

【0033】アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜の灰分重量の割合を以下の数4に従って算出した。灰分重量は塗膜中に含まれるチタン等の無機物の重量を示す指標となる。チタン等の無機物はアルミのリサイクルにおいてアルミの純度を下げる1番の原因となるものである。

【0034】

【数4】

★

*込み重量に対する剝離膜の灰分重量の割合を算出した。

【0027】溶剤持ち出し率を以下の数1に従って算出した。これは溶剤のロス率を調査するのに有用である。

【0028】

【数1】

$$\text{アルミ缶仕込み重量に対する溶剤持ち出し率} (\%) = \frac{b-c}{a} \times 100$$

式中、aはアルミ缶仕込み重量(a)、bは取り出しアルミ缶重量(g)、cはアルミ缶真空乾燥後重量(g)を表す。

【0029】アルミ缶仕込み重量に対する剝離膜重量の割合(アルミ缶重量差から算出)を以下の数2に従って算出した。

【0030】

【数2】

※従って算出した。

【0032】

【数3】

$$\text{★アルミ缶仕込み重量に対する灰分重量の割合} (\%) = \frac{i}{a} \times 100$$

式中、aは上記数1中のaと同様であり、iは灰分重量(g)を表す。

【0035】以上の算出値および上記重量測定値をまとめて以下の表2に示した。

【0036】

30 【表2】

サンプル	A-210-30	B-210-50	C-210-180	D-200-30	E-200-60	F-200-180	G-190-60	H-190-180
a アルミ缶仕込み重量(g)	27.53	25.05	25.40	24.45	24.77	25.63	32.53	26.46
b 取り出しアルミ缶重量(g)	36.22	30.99	29.87	30.54	30.73	32.93	40.37	37.87
c アルミ缶真空乾燥後重量(g)	26.96	24.21	23.94	24.04	24.22	24.98	32.07	26.03
d 溶剤真空乾燥後重量(g)	0.7843	1.0175	1.6141	1.0541	1.0750	1.5058	0.9132	1.0491
e 溶剤乾燥後重量(g)	0.4377	0.5176	0.7953	0.4340	0.7307	0.8889	0.5511	0.6019
f 灰分重量(g)	0.0377	0.0565	0.1379	0.0531	0.0703	0.0998	0.0383	0.0558
g 溶剤持ち出し率	33.5%	27.1%	23.3%	26.6%	26.3%	31.0%	25.5%	44.7%
h 剥離膜重量の割合(アルミ缶重量差から算出)	2.07%	3.35%	5.75%	1.68%	2.22%	2.54%	1.41%	1.63%
i 剥離膜重量の割合(残留物重量から算出)	1.59%	2.07%	3.13%	1.78%	2.95%	3.47%	1.69%	2.27%
j C-210-180のg値を10とした時の割合	5.1	6.6	10.0	5.7	9.4	11.1	5.4	7.3
k 灰分重量の割合	0.14%	0.23%	0.54%	0.22%	0.28%	0.39%	0.12%	0.21%
l 剥離状態の評価(点)	0(4)	4(5)	5	0(1)	0(2)	2(5)	0(2)	0(4)

【0037】これより、210°Cで60分以上処理すると、ほぼ剥離できることを確認した。また、時間について

では190°C、200°Cおよび210°Cすべてにおいて、3時間以上処理すると、はげ等の手段で残存塗膜を

払い落とすことによりほぼ完全に塗膜を剥離することができた。目視での剥離状態および剥離膜の重量測定結果をみると、各条件ともに、高い温度、長い時間ほど剥離がすすむ傾向が見られた。従って、210°Cより高い温度で処理すれば、処理時間をより短くすることができると考えられる。

【0038】実施例2

次に、溶剤の繰り返し使用を検討するために、処理温度210°C、処理時間60分で、実施例1と同様にして、同一溶液で剥離処理を繰り返し、剥離状況を評価した。※10

回数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a 7#缶仕込み重量(g)	25.05	26.53	26.47	26.62	23.69	25.63	26.66	26.08	25.48	22.87
b 取り出し7#缶重量(g)	30.99	29.51	32.32	33.63	32.40	32.93	31.95	35.60	33.79	31.08
c 7#缶真空乾燥後重量(g)	24.21	25.83	25.83	25.98	23.19	24.99	26.19	25.58	25.10	22.20
d 溶剤持ち出し率	27.1%	13.9%	24.5%	28.7%	38.9%	31.0%	21.6%	38.4%	34.1%	38.8%
e 剥離膜重量の割合 (7#缶重量差から算出)	3.35%	2.64%	2.42%	2.40%	2.11%	2.50%	1.76%	1.92%	1.49%	2.93%
f 剥離状態の評価 (点)	4(5)	5	2(2)	5	4(5)	5	5	5	5	5

【0040】この結果より、溶剤、特にTHFAは少なくとも10回使用しても、高い剥離効率を維持しながら塗膜を剥離できることが明らかとなった。しかも、剥離効果は初期よりも回を重ねるに従って高くなり、しかも安定していた。

【0041】実施例3

※ 【表4】

項目		重量	仕込み量に対する割合
THFAの仕込み量	常圧での沸点:178°C	492.0g	100.0%
蒸留液初留分	63~98°C	13.8g	2.8%
蒸留液主留分	98°C	463.0g	94.1%
ナシ型フラスコ残留物	乾固させない	14.1g	2.9%
回収率	初留+分留	13.8+463.0g	96.9%

【0043】また、蒸留液初留分および蒸留液主留分をガスクロマトグラフ(C-R 7 A:島津製作所社製)により分析し(それぞれのチャート、順に図8および9)、工業用THFAのガスクロマトチャート(図10)と比較して、蒸留液主留分は再度繰り返し使用可能であることを確認した。従って、回収率は94.1%であった。

【0044】この結果より、繰り返し使用した剥離剤は、精製することにより、再度、繰り返し使用可能であり、また、容易に高回収率で回収できることが明らかとなつた。

【0045】

*なお、昇温中の温度の経時変化は図4~7に示した。また、溶剤持ち出し率およびアルミ缶仕込み重量に対する剥離膜重量の割合(アルミ缶重量差から算出)を算出するために、アルミ缶仕込み重量(a)、アルミ缶取り出し重量(b)およびアルミ缶の真空乾燥後の重量(c)を実施例1と同様にして測定した。これらの結果をまとめて表3に示した。

【0039】

【表3】

※実施例2で使用済みのTHFA(沸点:178°C)を50mlHgにて減圧蒸留した。このときの、THFA仕込み量、蒸留液初留分、蒸留液主留分およびナシ型フラスコ残留分の重量を測定した。測定結果を表4に示した。

【0042】

※ 【表4】

40 【発明の効果】本発明による方法により、効率良くしかも安全にアルミおよびスチール製の缶および管等の塗膜を剥離することが可能となった。また、剥離剤を多数回繰り返して使用しても、高い剥離効率を維持しながら塗膜を剥離することができ、剥離効率が低下した場合は、精製することにより、再度、繰り返して使用できるようになり、経済的にも優れた剥離処理が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 それぞれの条件の剥離処理における昇温の際の温度の経時変化を示す。

50 【図2】 それぞれの条件の剥離処理における昇温の際

の温度の経時変化を示す。

【図3】 それぞれの条件の剥離処理における昇温の際の温度の経時変化を示す。

【図4】 実施例2の繰り返し剥離処理における1~3回目の昇温の際の温度の経時変化を示す。

【図5】 実施例2の繰り返し剥離処理における4~6回目の昇温の際の温度の経時変化を示す。

【図6】 実施例2の繰り返し剥離処理における7~9回目の昇温の際の温度の経時変化を示す。

* 【図7】 実施例2の繰り返し剥離処理における10回目の昇温の際の温度の経時変化を示す。

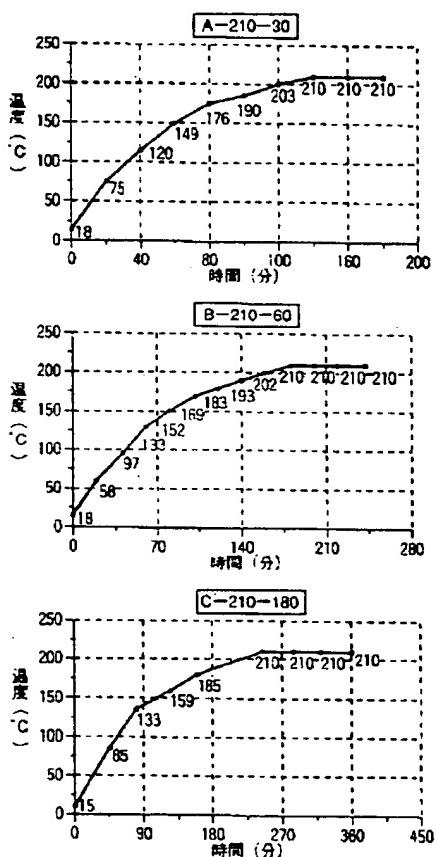
【図8】 実施例3において減圧蒸留した際の初留分のガスクロマトチャートを示す。

【図9】 実施例3において減圧蒸留した際の主留分のガスクロマトチャートを示す。

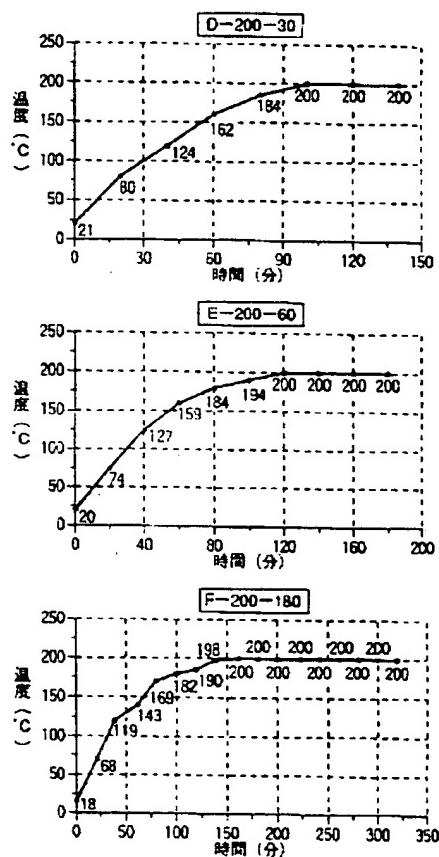
【図10】 工業用THFAのガスクロマトチャートを示す、

*

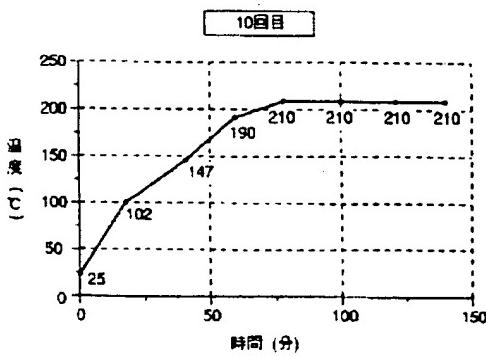
【図1】



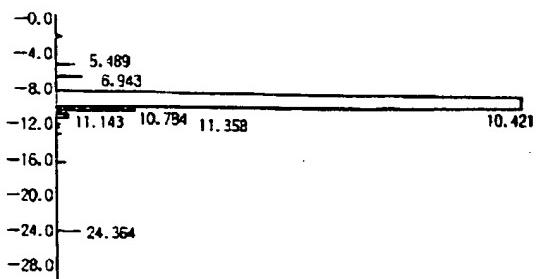
【図2】



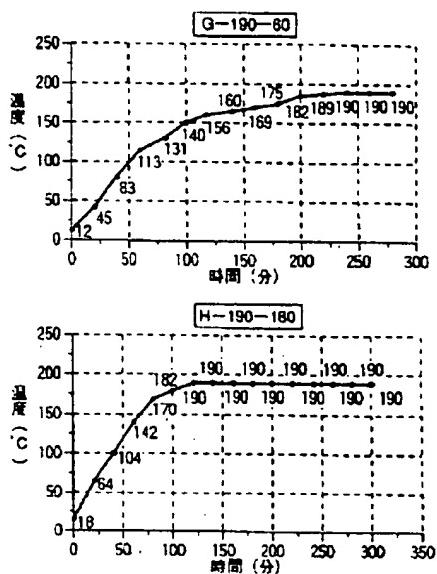
【図7】



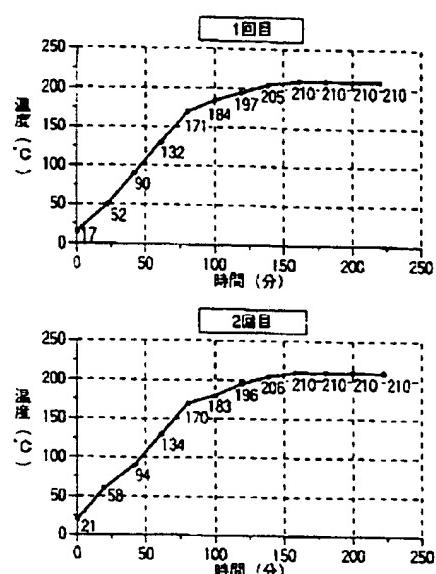
【図10】



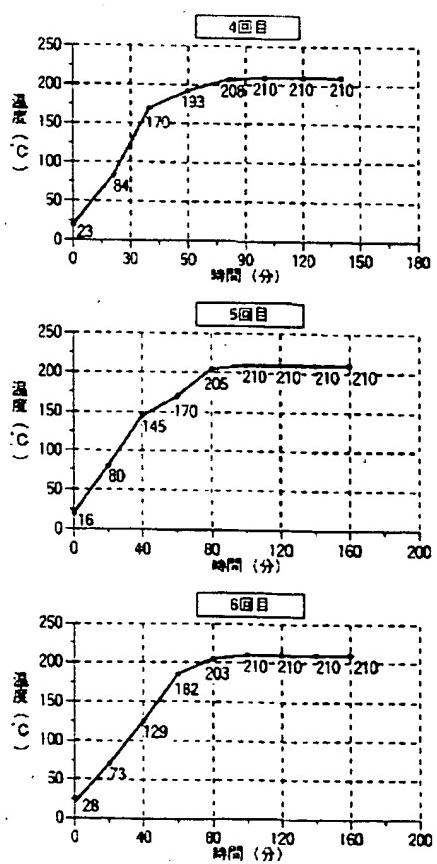
[図3]



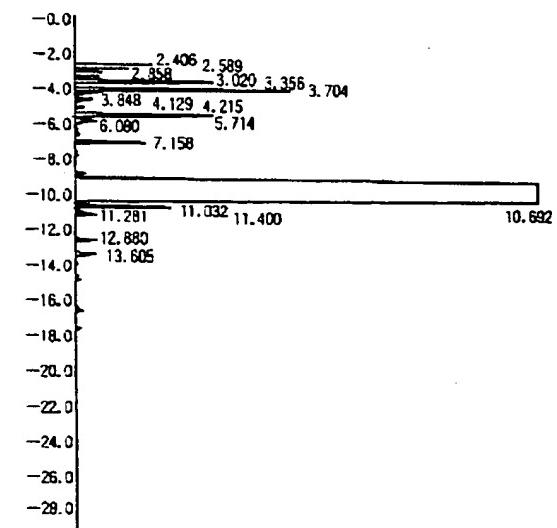
[図4]



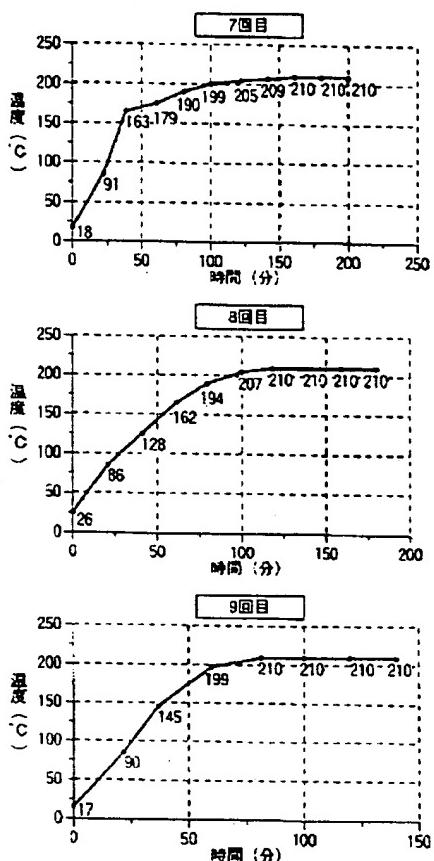
[図5]



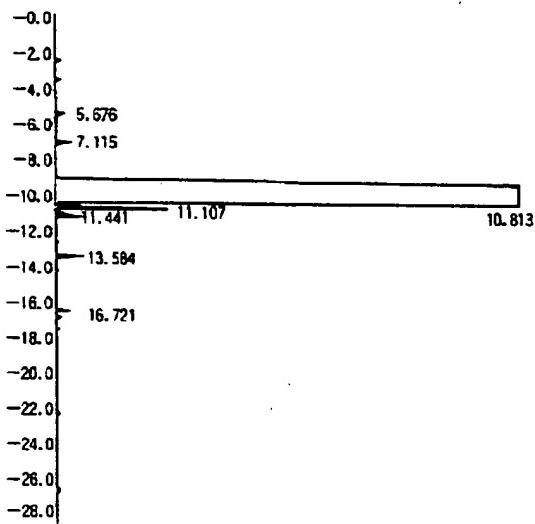
[図8]



[図6]



[図9]



フロントページの続き

(72)発明者 石垣 よしみ
兵庫県尼崎市西長洲町2丁目6番1号 株
式会社ナード研究所内